



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Modelagem empírica e fenomenológica para cinética de polimerização de polietileno

Autor: Luane Andressa Tochetto

Orientador: Marcio Schwaab

Porto Alegre, julho de 18

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Reações de polimerização	3
2.1.1 Tipos de catalisadores	3
2.1.2 Processos de polimerização	4
2.2 Modelagem de reações de polimerização e outros sistemas reacionais	5
3 Materiais e Métodos	8
3.1 Experimento	8
3.1.1 Etapa 1	8
3.1.2 Etapa 2	8
3.1.3 Etapa 3	9
3.1.1 Etapa 4	10
3.2 Planejamento experimental	11
3.3 Metodologia de Análise Estatística	12
3.4 Modelo Fenomenológico	12
4 Objetivos	13
5 Resultados	14
5.1 Resultados estatísticos	14
5.2 Resultados Modelo Fenomenológico	19
Conclusões e Trabalhos futuros	30
6 Referências	32

Agradecimentos

Dou início aos meus agradecimentos à minha família, meus pais Rosi e Sérgio e meu irmão Luan, como os principais motivadores e responsáveis por eu estar onde estou e por me apoiarem na jornada dos seis anos e meio de engenharia química. Agradeço pelos momentos de paciência, de consolo nos momentos de estresse e nos momentos de tristeza, puxões de orelha que, apesar das dificuldades, me faziam seguir em frente. Agradeço ao meu namorado, Diego, por me motivar e não me permitir desistir, pelos consolos, cumplicidade e por seguirmos juntos após o período de TCC. Agradecimento também para meus amigos, que sempre compreenderam minha ausência, e mesmo assim não desistiram da amizade e sim me motivaram em seguir, aliás, é só uma fase.

Agradeço também ao Laboratório de Reatividade e Catálise, que me cedeu espaço para realizar os meus experimentos, após dois anos e meio de bolsa de iniciação científica. Agradeço a professora Katia Bernardo Gusmão por me orientar durante este período de aprendizado e me permitir conhecer o mundo da catálise. Agradeço muito ao Cristiano Favero por ter me dado a oportunidade de trabalharmos juntos e, sem dúvida, agregar ao meu aprendizado como um grande professor.

Agradecimento super especial ao professor Marcio Schwaab, não só pela excelente orientação, mas também por todo conhecimento passado, auxílios no desenvolvimento dos modelos, pela sinceridade e preocupação durante todo o período de orientação, o qual se estendeu por dois anos até o momento final. Finalmente!

Por fim, agradeço ao corpo docente da engenharia química, que permitiu construir o meu conhecimento em engenharia química da melhor maneira possível. Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul e funcionários que sempre se preocuparam em formar profissionais competentes e capazes de contribuir para o melhor seja onde for trabalhar.

Resumo

A produção de polímeros possui espaço significativo no mercado da indústria química e petroquímica. Para tal produção há a necessidade de utilização de catalisadores que levem à obtenção do material com as especificações e propriedades necessárias. Os catalisadores organometálicos ganham cada vez mais espaço no mercado devido aos tipos de polímeros produzidos a partir deles, com características diferenciadas. O conhecimento aprofundado do catalisador e do comportamento da reação realizada com o mesmo, é importantíssimo para buscar a otimização de produção. Ferramentas estatísticas facilitam este estudo para cada complexo utilizado, além de modelos com base fenomenológica. O presente trabalho tem como objetivo estimar parâmetros estatísticos e fenomenológicos que possam prever o comportamento dos testes catalíticos, realizados em laboratório, em termos de temperatura e da quantidade de polímero produzida. Para otimizar o tempo de experimento em laboratório foi realizado um planejamento fatorial, variando temperatura, pressão e quantidade de co-catalisador inserida. Com os resultados obtidos foi determinado um modelo empírico que obtém a quantidade de polímero mais próxima do produzido experimentalmente, e um modelo fenomenológico que simula o comportamento da temperatura ao longo do tempo de reação, assim como a estimação das constantes cinéticas. Os dois modelos apresentaram resultados satisfatórios, com parâmetros coerentes de acordo com a literatura.

Lista de Figuras

Figura 1: Reação de síntese da monoimina	8
Figura 2: Reação síntese do ligante não simétrico.....	9
Figura 3: Estrutura do precursor catalítico.	10
Figura 4: Reator utilizado para os testes catalíticos.....	11
Figura 5: Comportamento da temperatura em diferentes condições reacionais.	15
Figura 6: Testes catalíticos realizados na condição central.	16
Figura 7: Comportamentos dos dados experimentais baseado no modelo inicial e com a exclusão do primeiro resultado experimental na condição central.....	17
Figura 8: Relação dos dados previstos e observados para o modelo empírico final.....	17
Figura 9: Comportamento previsto e observado para os testes levando em conta a razão Al/Ni.....	18
Figura 10: Comportamento em 3D previsto para os resultados com base no modelo empírico.....	19
Figura 11: Parte do código que especifica propriedades físico-químicas dos componentes da reação.	21
Figura 12: Variáveis que dependem de cada experimento.	21
Figura 13: Resultado da modelagem do perfil de temperatura dos experimentos a 20 °C.	23
Figura 14: Resultado da modelagem do perfil de temperatura dos experimentos a 10 °C.	24
Figura 15: Resultado da modelagem do perfil de temperatura dos experimentos na condição central.	24
Figura 16: Gráfico <i>boxplot</i> mostrando a variação dos parâmetros k_0 e k_1 modelados. *em verde o valor da média, em preto a mediana.	27
Figura 17: Gráfico <i>boxplot</i> mostrando a variação dos parâmetros UA e Ea modelados. *em verde o valor da média, em preto mediana.....	27
Figura 18: Resultado do modelo empírico completo.....	28
Figura 19: Modelagem empírica final para a previsão dos valores de Ea.....	29

Lista de Tabelas

Tabela 1: Fatores do planejamento experimental (CC*: condição central).	12
Tabela 2: Planejamento experimental fatorial de dois níveis.....	12
Tabela 3: Resultados obtidos pelos experimentos (massa final de polímero). *resultado desconsiderado nas análises	15
Tabela 4: Resultado dos parâmetros para o modelo empírico determinado.....	17
Tabela 5: Resultados da modelagem fenomenológica com a estimação dos parâmetros.	22
Tabela 6: Desvio padrão para cada parâmetro em cada experimento realizado.....	25
Tabela 7: Valor dos parâmetros empíricos obtidos para com base na Ea.....	29

1 Introdução

O polietileno é um produto muito utilizado na indústria pelas propriedades apresentadas, como o de possuir baixa toxicidade e ser inerte comparado a outros produtos químicos mais comuns. Essas características possibilitam seu uso em indústria alimentícia e farmacêutica, e de maneira geral pode ser usado na indústria para fabricação de garrafas, filmes, sacolas, etc.

As propriedades mecânicas e a densidade do polietileno variam principalmente de acordo com as condições reacionais como temperatura, pressão, composição dos reagentes e tipo de catalisador utilizado (Ex. Ziegler Natta, metalocênico, etc.). Atualmente o polietileno é dividido em duas classificações, polietileno ramificado e polietileno linear, e dentro dessa divisão são reclassificados em cinco grupos de acordo com a densidade e o peso molecular do polímero. Polietileno de baixa densidade (PEBD); Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE); Polietileno linear de baixa densidade (PELBD); Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM); Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD); (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003)

Dessa forma, o que diferencia os principais tipos de polietileno é o tamanho da cadeia polimérica. A partir do controle das variáveis é possível moldar a inserção de monômeros na cadeia polimérica, e controlar o tipo e a distribuição de ramificações. Nessa linha, o desenvolvimento de novos catalisadores ganha importância no desenvolvimento de novos processos.

O foco deste trabalho é avaliar e simular a produção do polímero, catalisado por um complexo de níquel, em dois métodos de análises diferentes. Além disso, propõe avaliar se é possível obter estes parâmetros tendo como variáveis experimentais apenas a temperatura ao longo do tempo e a massa de polímero produzida. Assim, o estudo da reação de polimerização foi dividido em três procedimentos.

1. Foram sintetizados o ligante e seus fragmentos para a produção do complexo de níquel usado nos testes catalíticos. Assim possibilitou a realização dos testes com diferentes condições de trabalho em um processo em batelada, realizados de acordo com um planejamento experimental.

2. Realização de uma análise empírica buscando a influência de cada variável principal utilizada no planejamento fatorial, a fim de prever a quantidade de polímero que será produzida em diferentes condições de trabalho.
3. Por fim, a realização da análise cinética fenomenológica, para determinação de parâmetros cinéticos com base no perfil de temperatura obtido ao longo dos testes realizados.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão da bibliografia relativa ao uso de catalisadores a base de níquel e das reações de polimerização. Também são apresentados métodos usados para modelagem de reações de polimerização e outros sistemas industriais e laboratoriais de diferentes áreas.

2.1 Reações de polimerização

2.1.1 Tipos de catalisadores

Reações de polimerização de olefinas são estudadas já há muitas décadas, buscando aprimorar os processos industriais e também criar novas condições reacionais para produzir polímeros com estruturas e propriedades específicas. Com este foco em expansão e melhorias, as reações de polimerização foram alavancadas industrialmente com o estudo de Ziegler, o qual criou um catalisador organometálico suportado em alumina para as reações de polimerização ($\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). (HAGEN, 2015) Por ser um catalisador heterogêneo e com elevada atividade, gerou grande interesse por parte das indústrias químicas e petroquímicas.

A partir de então, começou a ser produzido polietileno com estrutura linear e de alta densidade em um sistema reacional de baixas pressões (10 a 25 bar). Até então as reações eram em condições mais severas de pressão (1000 a 3000 bar) e temperatura (100 a 300°C), produzindo polietileno de baixa densidade com grande quantidade de ramificações. (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003)

O catalisador criado por Ziegler foi complementado por Giulio Natta, o qual conseguiu realizar testes com propeno obtendo polipropileno cristalino e isotático. A utilização de alquilalumínio e tetracloreto de titânio possibilitou obtenção de polímeros sob condições brandas de reação e com elevada atividade catalítica. Dessa forma, a indústria de polímeros teve um elevado crescimento e maiores investimentos em processos industriais com a utilização desses catalisadores organometálicos, com composição de metais como Ti e Zr, conhecidos como Ziegler Natta. (HAGEN, 2015)

Outros catalisadores com sistema catalítica consolidado são os catalisadores Phillips, os quais são compostos por óxido de cromo como óxido metálico e suportados em sílica ou alumina, dando o caráter heterogêneo para o composto. Para a ativação da reação é

utilizado uma base ao invés de um cocatalisador alquilalumínio. Nesse processo, a polimerização se realiza a baixas pressões e temperaturas brandas, semelhantes às catálises Ziegler-Natta. (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003)

Outro tipo de catalisador muito estudado para a obtenção de polietileno são os metalocênicos. Estes catalisadores possuem na estrutura metais de transição como Zr, Ti, Hf, ligados a pelo menos um anel aromático. Estes compostos possuem caráter homogêneo, o que diferencia dos catalisadores citados anteriormente, fato que possibilita melhor identificação das etapas intermediárias de reação. Possuem elevada atividade catalítica em reações de polimerização de eteno em associação com o cocatalisador metilaluminoxano. (MARQUES et al., 1998)

Após a criação dos catalisadores já mencionados, como Ziegler Natta e metalocênicos, novos catalisadores com base em outros metais de transição começaram a ser desenvolvidos. Estes são formados com estruturas capazes de controlar as propriedades do polímero produzido, assim como Ziegler Natta. Atualmente os catalisadores feitos a partir de Ni, Pd e Pt mostraram-se eficientes em reações de polimerização de olefinas, diferenciando do Ziegler Natta, com a formação e novos catalisadores para produção de PELBD, PEAD, fato que justifica produção de polímeros catalisados a partir de metais de transição ser um procedimento muito bem visto e estudado pela indústria. (GATES et al., 2000).

Os precursores catalíticos a base de níquel e com ligantes α -diimina são muito desenvolvidos em laboratórios e aplicados no meio industrial pela capacidade desses compostos formarem polímero de estruturas diferenciadas, de acordo com as propriedades do polímero desejadas. Estes complexos catalíticos foram criados por (GATES et al., 2000) para a polimerização de olefinas, neste caso, o eteno. Outros trabalhos foram realizados posteriormente com variações das estruturas e ligantes utilizados para a síntese do complexo, como por exemplo Coates, Zhang, Rieger, Guan. (FAVERO, 2017)

2.1.2 Processos de polimerização

No processo de polimerização, o meio reacional tem forte influência no desempenho da reação, na atividade catalítica de cada catalisador e nas propriedades do polímero

formado. Os processos de polimerização mais empregados na indústria são classificados em quatro tipos diferentes, como descritos abaixo por (FERNANDES; LONA, 2004):

- a) Processo Bulk: Realizado em reatores batelada e semi-batelada, é o processo mais utilizado pelo alto grau de pureza no polímero formado, decorrente do fato de haver apenas a adição do monômero e aquecimento do reator com o catalisador utilizado. Apesar da simplicidade operacional, o controle da temperatura e pressão do sistema é mais rigoroso devido a menor troca de calor e problemas difusionais. Dessa forma, caso haja um descontrole das variáveis anteriores a viscosidade pode aumentar comprometendo o produto formado e até mesmo o reator.
- b) Em solução: A polimerização é feita em reatores batelada, semi-batelada, tanque agitado contínuo ou tubular, onde o monômero, o solvente e o ativador da reação são adicionados juntos. A viscosidade do sistema é menor e a troca de calor deve ser eficiente devido a adição contínua e solvente, reduzindo problemas de difusão de calor. Pelo fato do solvente líquido entrar em contato com o polímero formado, há limitações quanto a aplicação deste produto no mercado.
- c) Processo em fase gasosa: Um monômero, eteno ou propeno, são adicionados ao reator a pressões de aproximadamente 30 bar. Geralmente, a reação ocorre em leitos fluidizados, o qual é mantido por um gás inerte que também refrigera o sistema. A reação ocorre na superfície do catalisador, sendo ele encapsulado pelo polímero formado.
- d) Polimerização em emulsão: Esse processo é trifásico, já que o catalisador e o monômero são insolúveis no solvente. Há a adição de um emulsificante para estabilizar o sistema, o qual estará na forma de pequenas partículas de polímero e monômero. O solvente mais utilizado para as reações em emulsão é a água, restando ao final da reação apenas duas fases, uma de polímero e outra de solvente, uma vez que o monômero é totalmente consumido.

2.2 Modelagem de reações de polimerização e outros sistemas reacionais

O futuro da indústria química exige um melhor entendimento das variáveis do processo, assim como avanços em tecnologia capazes de simular sistemas complexos e com operabilidade que garanta segurança, qualidade e menores danos e manutenção.

(STADTHERR, 1997) Seguindo essa linha, a modelagem se faz presente de forma fundamental, pois é uma predição matemática do comportamento de um sistema, através de equações, parâmetros e condições de entrada específicas de um processo. Os modelos podem ser divididos em dois principais grupos:

- a) Empírico: é baseado em dados experimentais obtidos no processo, sendo eles correlacionados geralmente por métodos estatísticos e matemáticos, como regressões. Este tipo de análise possibilita correlacionar as variáveis, e determinar parâmetros operacionais para o sistema de acordo com a influência das variáveis avaliadas e que interferem no desempenho do processo. Por ter fundamentação experimental, os valores não podem ser extrapolados além dos parâmetros determinados pelas análises e validação de dados. (DENN, 1986)
- b) Fenomenológico: pode utilizar parâmetros cujos valores devem ser obtidos no próprio processo. O modelo fenomenológico é obtido através das leis da física e da química, assim como das leis da conservação de massa, de energia e de movimento, permitindo extrapolações. (DENN, 1986)

Juntamente com a modelagem de processos, a otimização dos processos torna-se relevante para os processos industriais, a fim de reduzir custos e aumentar eficiência das operações envolvidas. A otimização busca integrar todo o processo, fato que vai além do processo de produção, mas sim conectar todas as subdivisões de uma empresa. (BALAZS BALASKO et al., 2007) realizou um estudo de caso em uma indústria de polietileno, buscando simular e otimizar o processo de troca de produto, com objetivo de reduzir a quantidade de polímero fora de especificação. Na indústria em questão são produzidos oito diferentes tipos de homopolímeros, com características determinadas pelo índice de fluidez e solúveis em xileno.

A modelagem abrange todos os campos de estudo em processos químicos. Por exemplo na área de engenharia ambiental, onde (ZHOU et al., 2018) buscou a modificação das propriedades da quitosana com a utilização de um enxerto de copolímeros, com objetivo de obter melhor adsorção de íons metálicos de soluções aquosas. Contudo a modelagem da cinética de adsorção para o sistema tornou-se necessário para obter o ponto ótimo de operação.

A busca pela compreensão da cinética de reação também foi aplicada para mecanismos mais complexos como em polimerização RAFT (Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação), usando modelos matemáticos para obter parâmetros e constantes cinéticas. (ZAPATA-GONZALEZ; SALDIVAR-GUERRA; LICEA-CLAVERIE, 2017)

Muitos trabalhos buscam avaliar a cinética e a atividade de catalisadores em reações de polimerização, visando estudar a influência das olefinas na atividade dos complexos catalíticos e o modelo experimental que descreva esse comportamento. A atividade das reações depende do tipo de complexo utilizado, co-catalisador para ativação do complexo catalítico e principalmente do meio reacional, sendo ele o solvente utilizado, temperatura, pressão, viscosidades, e concentrações de cada composto. Estudos deste tipo foram realizados por SIMON et al., 2001 para descrever as reações de polimerização de polietileno catalisadas por um complexo catalítico de níquel α -diimina.

3 Materiais e Métodos

3.1 Experimento

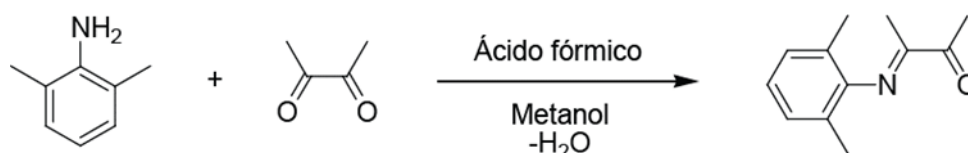
O experimento foi realizado em uma unidade laboratorial em seis principais etapas, descritas detalhadamente a seguir. Os experimentos de síntese fizeram parte da tese de doutorado de [FAVERO, 2017] e foram realizadas no Laboratório de Reatividade e Catálise da UFRGS.

3.1.1 Etapa 1

Síntese da monoimina

A reação de síntese da monoimina utilizada como reagente para a síntese do ligante é apresentada na Figura 2. Para a primeira etapa do procedimento experimental, uma massa determinada de butanodiona foi adicionada em um frasco Schlenk e foi destilada por evaporação a pressão reduzida. O frasco contendo o reagente foi colocado em um banho de água aquecido a 60°C e coletado em um Schlenk.

Figura 1: Reação de síntese da monoimina



Em um balão de 50 mL foram adicionados a butanodiona purificada (20 mmol, 1,720 g), a 2,6-dimetilanilina (10 mmol, 1,210 g), o catalisador (ácido fórmico, 0,2 mL) e o solvente (metanol, 20 mL). A reação permaneceu sob agitação durante 18 horas a 40°C. Ao final da reação removeu-se o solvente a pressão reduzida, obtendo-se um óleo amarelado o qual foi submetido a aquecimento a vácuo para remoção do excesso de butanodiona a 90°C durante 6 horas. O produto foi caracterizado por RMN de ¹H e o rendimento obtido foi de 80%.

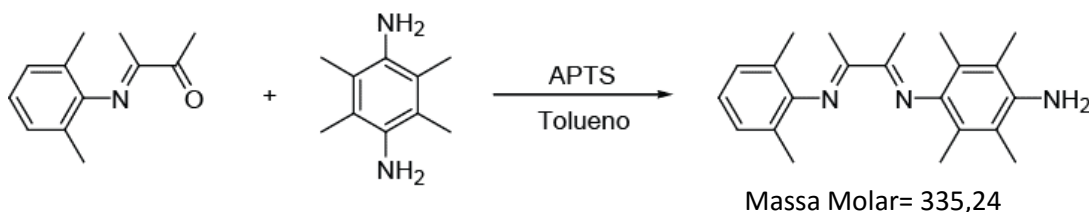
3.1.2 Etapa 2

Síntese do ligante

O ligante obtido nesta seção foi utilizado para a síntese do precursor catalítico é apresentada na Figura 2. Para a síntese, foram adicionados em um balão de 50 mL

monoimina (7 mmol, 1,323 g), 2,3,5,6-tetrametil-fenilenodiamina (7,7 mmol, 1,264 g), o catalisador da reação (ácido p-toluenossulfônico mono-hidratado (APTS, 1 mmol, 0,190 g)) e o solvente tolueno (30 mL). Ao balão foi acoplado um sistema Dean-Stark para remoção da água por destilação azeotrópica. A reação foi mantida por 18 horas sob refluxo.

Figura 2: Reação síntese do ligante não simétrico



O líquido reacional foi filtrado para a remoção de sólidos insolúveis que se formam e o solvente foi removido à pressão reduzida. Preparou-se uma solução de carbonato de sódio saturado (10 mL) para neutralizar o catalisador ácido e o produto foi extraído com diclorometano, seco com sulfato de magnésio, filtrado e o solvente removido a pressão reduzida. O produto foi lavado com hexano para remoção da monoimina restante, porém o produto apresentou-se parcialmente solúvel em hexano. Logo, o líquido de lavagem foi concentrado para nova precipitação do produto. Ambos sólidos foram misturados e secos a pressão reduzida. O produto foi purificado em coluna cromatográfica com uma mistura de hexano/acetato de etila (7/3, v/v). Obteve-se 1,283 g de produto bruto e 900 mg deste foram separados para a purificação em coluna. Utilizou-se 30 g de sílica gel para cromatografia a qual foi empacotada com a mistura de solvente. Ao final obteve-se 620 mg de produto na forma de um sólido amarelo o que corresponde a um rendimento de 68,89% para a segunda etapa.

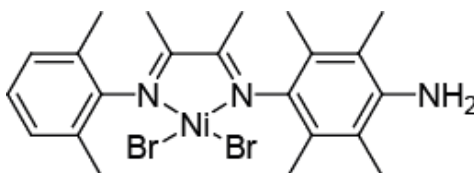
3.1.3 Etapa 3

Síntese do precursor catalítico

Para o precursor catalítico, adicionou-se em um tubo Schlenk de 100 mL, sob argônio, o ligante (1,16 mmol, 412,3 mg), dibromo bis(acetonitrila)níquel (II) (1,12 mmol, 338 mg) e 20 mL de diclorometano seco. A solução, que inicialmente era amarelo-clara, rapidamente passou a escurecer chegando ao preto no final da reação. O produto foi removido por filtração e lavado com duas alíquotas de 10 mL de diclorometano seco. O sólido final foi

seco a pressão reduzida. O produto foi caracterizado por RMN de ^1H e o rendimento obtido foi de 92%. A Figura 3 mostra a estrutura do precursor catalítico que será usado nos experimentos para o presente trabalho.

Figura 3: Estrutura do precursor catalítico.



3.1.1 Etapa 4

Reações de polimerização

Os testes catalíticos de polimerização foram realizados em um reator de vidro encamisado, e com agitação magnética. Os testes catalíticos foram todos preparados sob atmosfera inerte de argônio, conforme Figura 4.

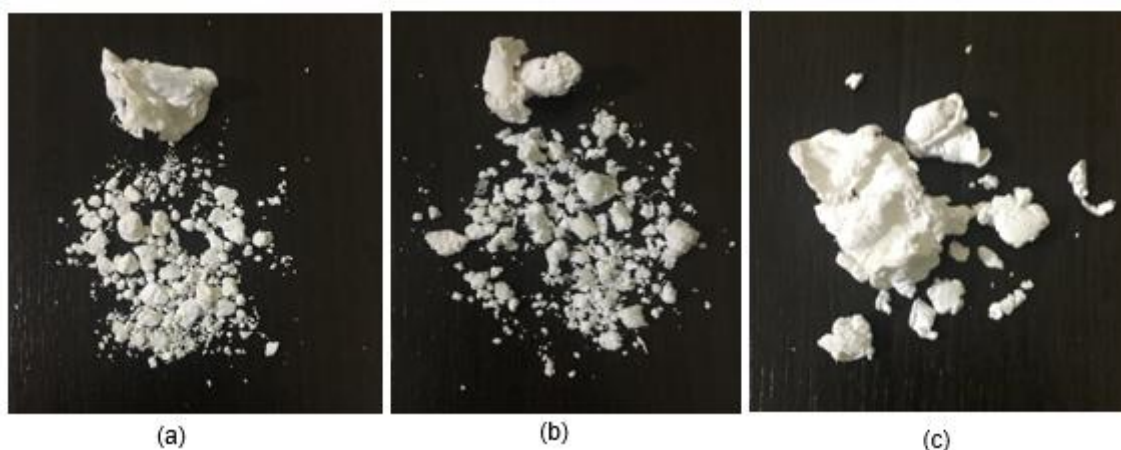
Nas reações foram utilizados 1,5 μmol de catalisador. Devido à dificuldade de se obter a massa necessária para apenas um dos testes catalíticos, 0,8 mg, foi feita uma suspensão do catalisador em tolueno seco para ser inserido na reação, método que pode ser utilizado devido ao catalisador ser insolúvel no solvente. O co-catalisador utilizado foi o EASC (Sesquicloreto de Etilalumínio). As proporções Al/Ni foram variadas de 300 a 600, considerando a condição central de 450. O solvente utilizado foi o tolueno seco, completando um volume total no reator de 30 mL. A olefina utilizada foi o eteno com uma pressão absoluta entre 3 a 7 bar. Após os testes mediu-se a massa final de polímero produzido, e durante a reação registrou-se a temperatura do meio reacional ao longo do tempo de reação, 20 min.

Ao fim dos testes catalíticos, a reação foi interrompida pela adição de 3 mL de etanol acidificado. O polímero foi lavado com etanol e filtrado. Após lavagem e filtração, o polímero foi seco sob pressão reduzida em um frasco do tipo Schlenk, e por fim, pesado em uma balança de precisão. Na Figura 5 são apresentados os polímeros obtidos em três diferentes testes catalíticos realizados.

Figura 4: Reator utilizado para os testes catalíticos.



Figura 5. Imagem dos polímeros produzidos por três dos 11 testes catalíticos realizados. (a) Condição reacional de Al/Ni igual a 600, pressão de 7 bar e temperatura de 20 °C. (b) Condição reacional de Al/Ni igual a 600, pressão de 3 bar e temperatura de 20 °C; (c) Primeiro teste na condição central.



3.2 Planejamento experimental

Os fatores que mais influenciam as reações de polimerização envolvendo complexos catalíticos organometálicos são: tempo de reação, tipo de co-catalisador, temperatura e concentração de monômero. (SIMON et al., 2001) Sendo assim, para otimizar e direcionar o estudo, foi realizado um planejamento experimental com base em algumas das variáveis citadas acima, sendo para o sistema reacional deste trabalho as escolhidas: temperatura, pressão e razão Al/Ni. A variável de resposta será a massa de polímero produzida.

Através de um planejamento fatorial a dois níveis com triplicata no ponto central (CC), tem-se o intuito de identificar o comportamento das reações em diferentes condições reacionais. Para isso, considerando as três variáveis (Tabela 1) relevantes para os testes foram realizados os experimentos conforme a Tabela 2, totalizando onze experimentos.

Tabela 1: Fatores do planejamento experimental (CC*: condição central).

Níveis Fatoriais	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Al/Ni
-1	10	3	300
1	20	7	600
CC*	15	5	450

Tabela 2: Planejamento experimental fatorial de dois níveis.

TESTE	TEMPERATURA	PRESSÃO	Al/Ni
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	Triplicata na Condição Central		
6			
7			
8	1	-1	-1
9	1	-1	1
10	1	1	-1
11	1	1	1

3.3 Metodologia de Análise Estatística

As ferramentas estatísticas possibilitam análises que levam a compreensão da variabilidade de sistemas e sua descrição. Além disso, possibilitam planejar experimentos, coletar, analisar e interpretar dados, assim como relacioná-los detectando relações relevantes entre eles. (MONTGOMERY, 2003)

Para as análises estatísticas e obtenção do modelo empírico que melhor descreva o comportamento das reações, foi realizada uma comparação entre as variáveis principais do sistema reacional e as correlações cruzadas entre elas. Como a temperatura foi a variável registrada ao longo do tempo durante os experimentos, é possível analisar a variação da mesma em diferentes condições reacionais.

3.4 Modelo Fenomenológico

Para a análise do modelo fenomenológico foi utilizada a linguagem computacional *FORTRAN* para escrever o modelo, e a interface *Eclipse* para o desenvolvimento. Dessa forma, foram utilizadas as tomadas de temperatura ao longo dos experimentos como base de dados para o modelo. Portanto, o objetivo principal é avaliar se com apenas as medidas de temperatura é possível estimar os parâmetros de um modelo cinético que descreva o

comportamento da reação variando as condições reacionais. Para cada experimento realizado, foi realizada a estimação de parâmetros do modelo, e assim posterior comparação entre os resultados.

A estimação dos parâmetros consistiu na minimização da função objetivo de mínimos quadrados, sendo usado um algoritmo híbrido de otimização, o qual inicia com o método do Enxame de Partículas (KENNEDY; EBERHART, 1995) e a melhor solução encontrada por este método de busca global é usada como estimativa inicial para um método do tipo Gauss-Newton (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2007) com acelerador de Law e Bailey (LAW; BAILEY, 1963).

4 Objetivos

O trabalho tem dois objetivos principais, sendo o primeiro, avaliar e simular a produção de polímero catalisado por um complexo de níquel, através de dois métodos de análise. Um dos métodos utilizados será um método estatístico, o qual terá como intuito avaliar a influência entre algumas variáveis de processo e as correlações entre elas, tendo como base os resultados experimentais de massa de polímero produzida. O outro método utilizado, será um modelo fenomenológico, baseado nas equações de cinética de reação e equações de conservação de massa e energia. Através desta última análise, o trabalho tem como segundo objetivo avaliar se é possível obter os parâmetros de um modelo fenomenológico tendo como variável experimental apenas a temperatura ao longo do tempo.

5 Resultados

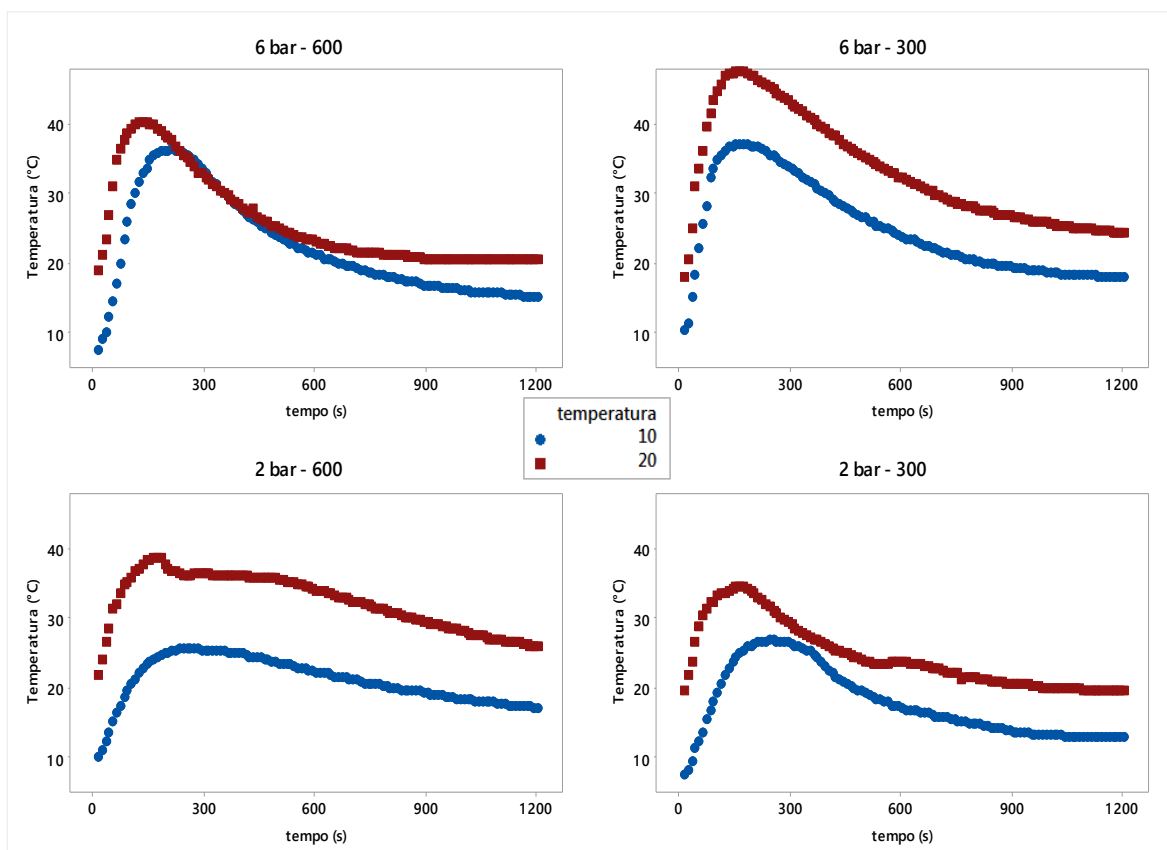
A apresentação dos resultados está dividida entre os resultados obtidos estatisticamente, e os resultados obtidos pela modelagem fenomenológica, com base nas tomadas de temperatura ao longo dos experimentos.

5.1 Resultados estatísticos

Os resultados que serão apresentados a seguir foram obtidos através do programa *STATISTICA*. Inserindo no *software* os dados apresentados na Tabela 3 em formato fatorial definido pelo planejamento dos experimentos, foi possível desenvolver o modelo empírico. As variáveis consideradas importantes para os testes foram representadas como temperatura (T), pressão (P) e razão Al/Ni (R), conforme a Tabela 3.

É importante salientar que as reações de polimerização são extremamente exotérmicas. Além disso, a atividade da reação aumenta quanto maior for a difusão e solubilidade da olefina no líquido reacional. Dessa forma, analisando o comportamento da temperatura para cada condição reacional, é possível perceber que com a pressão do sistema em 7 bar a temperatura da reação pode chegar a um aumento de até 25°C. Esse aumento de temperatura provoca um aumento na difusão de eteno no líquido reacional em pressões maiores, assim como um aumento nas velocidades de reação levando a um aumento das constantes cinéticas, possibilitando que aumente a produção de polímero. Porém, com a elevação da temperatura, a solubilidade do eteno diminui no líquido reacional, além de poder decompor o catalisador pela redução do Ni presente na estrutura.

Os gráficos da Figura 6 mostram o perfil de temperatura em todos os testes catalíticos realizados. Este perfil se repete, partindo da temperatura de trabalho determinada para os experimentos, a qual é controlada pela circulação de etanol resfriado na camisa do reator, e segue aumentando até uma temperatura máxima que depende da taxa da reação. Este perfil de temperatura se mantém para todas as condições reacionais testadas.

Figura 6: Comportamento da temperatura em diferentes condições reacionais.

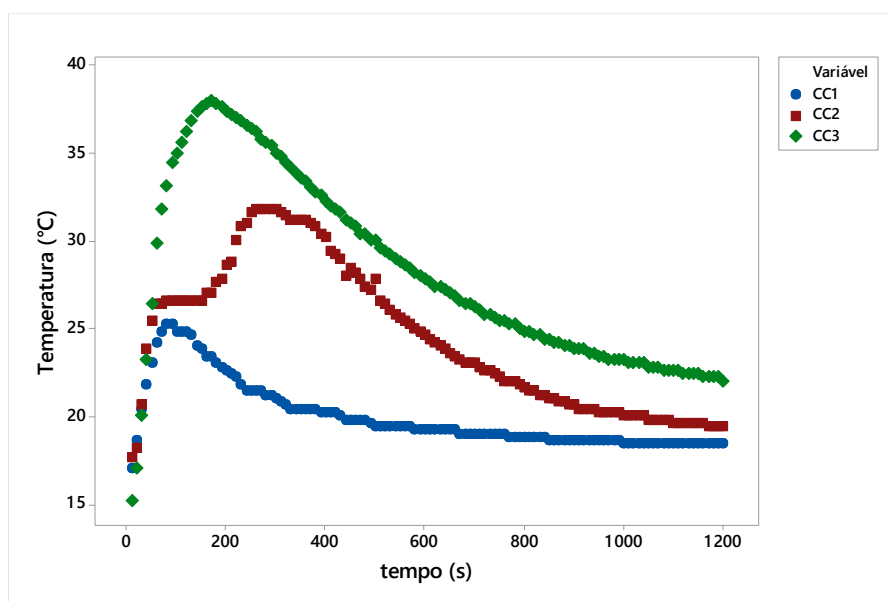
Na Tabela 3 é possível avaliar o desempenho de cada reação pela massa de polímero produzida. Os valores foram obtidos na quarta casa decimal devido a precisão da balança utilizada, porém a confiabilidade dos dados se mantém na segunda casa decimal, devido a remoção incompleta do polímero das paredes do reator por ele ficar grudado no vidro, gerando perdas que comprometem a precisão da terceira e da quarta casa decimal.

Tabela 3: Resultados obtidos pelos experimentos (massa final de polímero). *resultado desconsiderado nas análises

Testes	Temperatura	Pressão	Al/Ni	Produto (g)
1	10	3	300	1,07
2	10	3	600	0,97
3	10	7	300	1,53
4	10	7	600	1,76
5a	15	5	450	*0,73
5b	15	5	450	1,51
5c	15	5	450	1,91
6	20	3	300	1,62
7	20	3	600	2,34
8	20	7	300	1,61
9	20	7	600	1,52

O primeiro teste catalítico realizado na condição central não apresentou um valor coerente, comparado aos resultados obtidos nos outros dois testes realizados. Dessa forma, para a análise estatística e para o modelo empírico, este valor foi desconsiderado, levando-se em conta apenas a duplicata e a triplicata da condição central. Na Figura 7, é possível perceber a diferença marcante do delta de temperatura das três reações. O sistema reacional para o teste na condição central com baixo rendimento apresentou um delta de temperatura de 10 °C, enquanto os outros dois ficaram com um delta na faixa de 18 a 23 °C.

Figura 7. Testes catalíticos realizados na condição central.

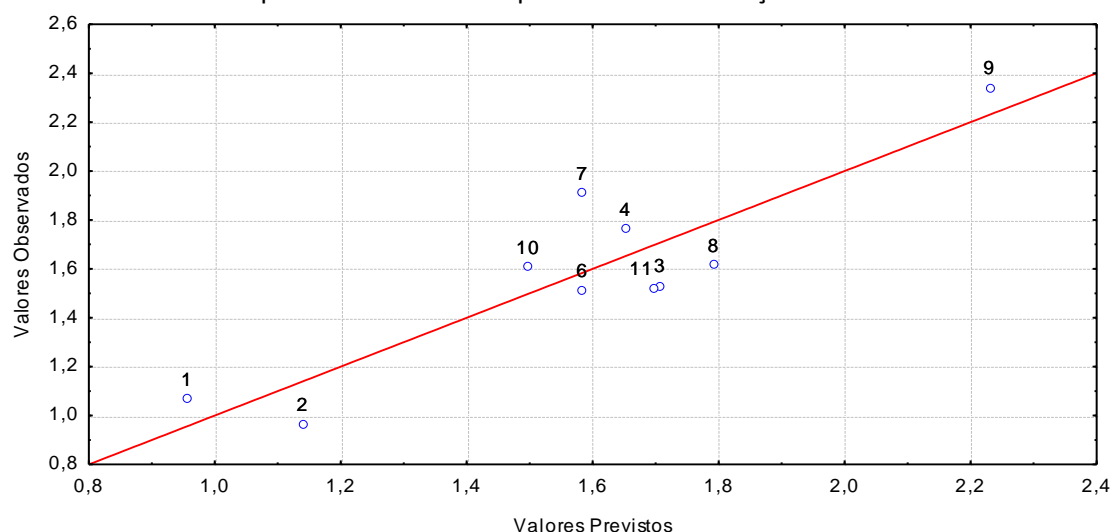


Para definir as variáveis confiáveis e os parâmetros, foi usada a Equação (1) como modelo inicial para análise.

$$y = a_0 + (a_1 * T) + (a_2 * P) + (a_3 * R) + (b_{12} * P * T) + (b_{13} * T * R) + (b_{23} * P * R) \quad (1)$$

Considerando os resultados dos experimentos, já descartando o resultado da primeira reação na condição central, e levando em conta todos os parâmetros da Equação (1) sem excluir os de menor confiança, obtemos o comportamento da Equação (1) para os valores previstos e observados na Figura 8.

Figura 8: Comportamentos dos dados experimentais baseado no modelo inicial e com a exclusão do primeiro resultado experimental na condição central.



Avaliando a confiabilidade das variáveis definidas no modelo inicial, apenas os parâmetros a_0 , a_1 e b_{12} mostraram grau de confiança maior que 95%, isto é valores significativamente diferentes de zero, apresentados na Tabela 4. O modelo empírico final é apresentado na Equação (2). Dessa forma, apenas temperatura e pressão são as variáveis que influenciam diretamente na reação e atividade do catalisador para as condições estudadas.

$$y = a_0 + (a_1 * T) + (b_{12} * P * T) \quad (2)$$

Tabela 4: Resultado dos parâmetros para o modelo empírico determinado.

	Estimado	Erro	Valor-p
a_0	1,58387	0,079408	0
a_1	0,220075	0,08878	0,04228
b_{12}	-0,261475	0,08878	0,021554

Comparando a Figura 9 e a Figura 10, ou seja, o comportamento do modelo que considera a razão Al/Ni como parâmetro e o comportamento para a equação empírica final, nota-se que os experimentos se mantêm com uma previsão de resultados semelhantes, sendo o experimento 8 o que apresentou maior diferença entre os dois modelos, e se aproximou mais do experimental do que o modelo empírico final. Sendo este experimento o único que obteve uma previsão mais próxima da experimental considerando a razão Al/Ni

na análise, as outras não sofreram influência significativa considerando essa variável (R) na equação.

Figura 9: Relação dos dados previstos e observados para o modelo empírico final.

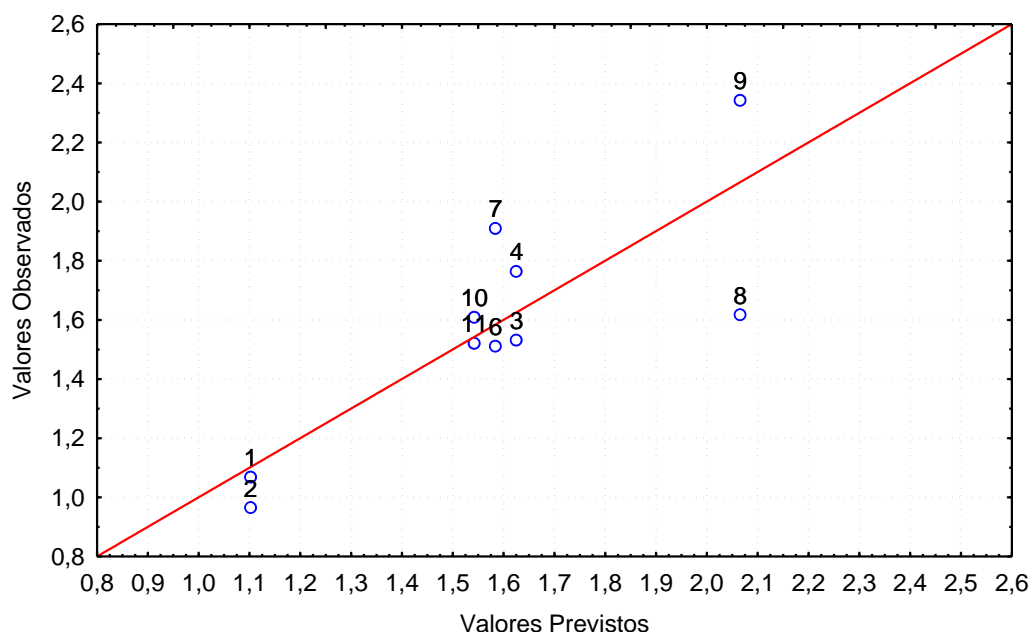
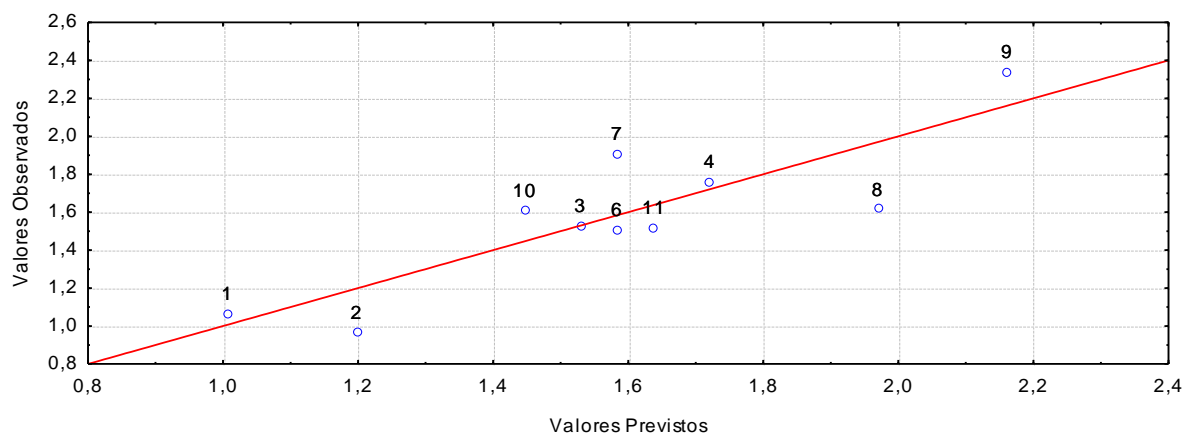


Figura 10: Comportamento previsto e observado para os testes levando em conta a razão Al/Ni.

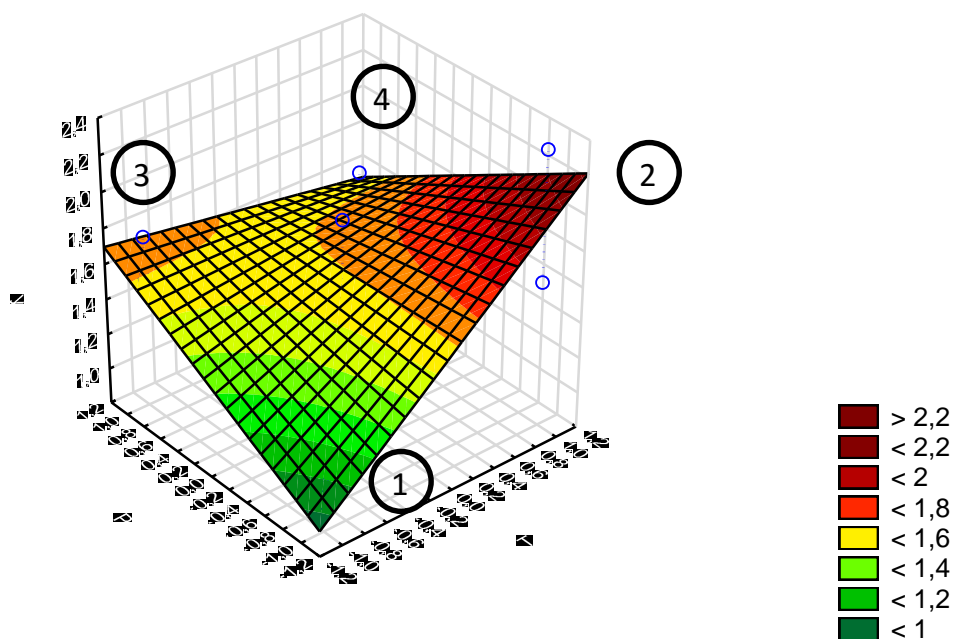


O modelo definido para representar empiricamente os resultados dos experimentos, relaciona basicamente pressão e temperatura. Dessa forma, foi criado um gráfico de análise de superfície, conforme a Figura 11, onde são correlacionas estas duas variáveis. O que a Figura 11 mostra é que para pressões e temperatura baixas (combinação 1), o rendimento da reação cai, representando os valores menores para a massa de polímero produzido. Além disso, para pressões baixas e temperatura altas (combinação 2), o rendimento da reação também é reduzido, o que explica é um fator ou erro experimental que impede a difusão do eteno no líquido reacional. O fator experimental é a formação de

uma película de polímero observada na interface gás-líquido, local onde a reação ocorre com maior intensidade pelas condições reacionais de maior temperatura, a qual dificulta a solubilização do eteno no solvente, mantendo a reação na interface gás-líquido.

Para pressões altas e temperaturas baixas (combinação 3), a quantidade de produto é relativamente alta por conta da temperatura de trabalho que favorece a solubilização do eteno no solvente, aumentando a sua concentração e assim a taxa de reação. Para os experimentos realizados a pressão alta e temperatura alta (combinação 4), a produção de polímero foi menor devido a elevada taxa de reação nos primeiros momentos do experimento, e dessa forma houve a dificuldade do eteno se solubilizar na solução de tolueno por conta da formação de película de polímero observada na interface gás-líquido, não promovendo a reação de forma efetiva. Além disso, é esperado que a produção de polímero seja menor, pela facilidade do complexo se decompor em temperatura mais altas, assim como o favorecimento de reações paralelas de β -eliminação e criações de ramificações.

Figura 11: Comportamento em 3D previsto para os resultados com base no modelo empírico



5.2 Resultados Modelo Fenomenológico

O modelo fenomenológico foi realizado para determinar através das tomadas de temperatura os parâmetros cinéticos que consigam modelar o experimento da melhor forma, se aproximando ao comportamento de temperatura obtido experimentalmente, assim como a massa de polímero produzida.

As equações utilizadas no modelo são apresentadas a seguir, sendo a equação (3) a constante cinética proporcional (k_0), a qual leva em conta a desativação do catalisador (k_2) e a constante cinética na temperatura de referência (k_{Tref}). A equação (2) é a constante cinética da reação, a qual envolve a Energia de ativação (E_a) para o sistema e constante cinética proporcional. As equações (5) e (6) mostram a relação da taxa de reação com a pressão e concentração de eteno no meio reacional. O modelo baseou-se também, no balanço de energia e de massa, equações básicas da cinética reacional em reatores heterogêneos, as quais são apresentadas nas equações (6) e (7). O balanço de energia leva em consideração as propriedades do solvente e a entalpia de formação do polímero.

$$k_0 = k_{Tref} \exp(-k_2 t) \quad (3)$$

$$k = \exp\left(\ln k_0 + \frac{E_a}{RT_{ref}} \left(\frac{T - T_{ref}}{T}\right)\right) \quad (4)$$

$$r' = k P_{eteno} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (5)$$

$$\frac{dC}{dt} = r' \quad (6)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{V \cdot r' \cdot \Delta H - UA \cdot (T_{banho} - T)}{\rho \cdot V \cdot Cp} \quad \left[\frac{K}{s} \right] \quad (7)$$

A constante cinética utilizada foi ajustada considerando a desativação do catalisador, a qual é esperada que ocorra desde o primeiro momento que o catalisador é manuseado, devido a sensibilidade e instabilidade do complexo em contato com o oxigênio e umidade do ambiente. A desativação também pode ocorrer pelo próprio aumento da temperatura reacional degradando o complexo pela redução do Ni da estrutura do catalisador e reduzindo assim a atividade do mesmo. Portanto, a desativação do catalisador foi considerada de forma simplificada, de primeira ordem, já que é a maior contribuição para o perfil de temperatura formado ao longo da reação.

A constante de reação também incorpora a solubilidade do monômero, já que a reação ocorre na fase líquida. Foi considerado que a solubilidade é constante e não muda ao longo do experimento.

Os valores de C e T são a quantidade de polímero produzida em mol e a temperatura do meio reacional no tempo t, respectivamente. Somente a temperatura é considerada no ajuste, mas a quantidade de polímero produzido é comparada posteriormente ao dado experimental. Para tais resultados, foram considerados valores de referência para entalpia reacional ΔH_R (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003), massa específica do solvente tolueno (TOLUENE, p. Nist Webook), o calor específico do solvente na faixa de temperatura utilizada (10 a 20°C) (TOLUENE, [s.d.]), e energia de ativação para reações de polimerização com organometálicos (BARABANOV; ZAKHAROV; SUKULOVA, 2015). Com estes dados, é possível ter a sensibilidade de que o modelo está dando a resposta coerente de acordo com a literatura.

Os parâmetros apresentados na Figura 12 serão fixados para todos os experimentos, sendo eles o ΔH de reação de polimerização, a massa específica do tolueno (ρ) e o calor específico do tolueno (c_p). Já na Figura 13, foram variáveis de entrada para o modelo de acordo com a condição reacional de cada experimento. Como mencionado, a entalpia de reação será mantida constante para todos os modelos para conservar a base de comparação, já que influencia diretamente na quantidade de polímero produzida e, principalmente, contribui para o ajuste do perfil de temperatura. A temperatura de referência T_{ref} também será fixada, para manter a base de comparação. O valor escolhido foi de 25 °C já que foi este valor que melhor se ajustou na análise preliminar para minimizar as correlações entre os parâmetros.

Figura 12: Parte do código que especifica propriedades físico-químicas dos componentes da reação.

```
DeltaH = -60000.d0      ! (J/mol)
rho = 0.867d0           ! g/cm3
Cp = 155.d0/92.14d0     ! J/mol/K (mol/g) -->J/g/K

Vol = 30.d0             ! cm3
Tref = 25.d0 + 273.15d0 ! °C --> K
```

Figura 13: Variáveis que dependem de cada experimento.

```
Tbanho = 15.d0 + 273.15d0 ! °C --> K
Peteno = 5.d0              ! bar ou atm
```

Os parâmetros estimados pelo modelo serão: Energia de ativação (E_a), coeficiente global de troca térmica (UA), constante cinética na temperatura de referência (K_{Tref}) e constante cinética de desativação do catalisador (k_2). Para a estimação de parâmetros, é

dado como informação para o modelo os dados experimentais de temperatura obtidos, assim como a faixa de estimaco esperada para cada parâmetro.

Os resultados obtidos estão representados na Tabela 5, contendo os valores obtidos pela estimaco dos parâmetros e a quantidade de polímero produzida, para cada experimento. A função objetivo (F_{objetivo}) é o indicador de que o modelo está se aproximando do resultado experimental, ou seja, quanto menor esta variável mais próximo e mais fiel o modelo tende a ser do experimento.

Tabela 5: Resultados da modelagem fenomenológica com a estimaco dos parâmetros.

Temperatura reação	Teste realizado	Parâmetros estimados				F_{objetivo}	Polímero produzido (mol)
		UA	$\ln K_{T_{\text{ref}}}$	K_2	Ea		
20 °C	6 bar - 300	0,09	-13,23	0,0247	69,82	80,60	0,00087
	6 bar - 600	0,20	-13,31	0,0235	89,33	57,63	0,00078
	2 bar - 300	0,18	-12,47	0,0303	179,28	51,78	0,00054
	2 bar - 600	0,05	-12,98	0,0126	0,01	80,56	0,00055
15 °C	CC2	1,46	-13,10	0,0006	51,35	77,55	0,00919
	CC3	0,06	-12,39	0,0304	89,85	42,50	0,00057
10 °C	6 bar - 300	0,07	-11,78	0,0325	95,76	118,56	0,00079
	6 bar - 600	0,09	-12,10	0,0225	96,56	227,30	0,00083
	2 bar - 300	0,12	-11,98	0,0123	94,89	118,22	0,00064
	2 bar - 600	0,09	-11,26	0,0238	104,49	8,83	0,00047

Os experimentos com temperatura de operação de 10 °C apresentaram os valores de funções objetivo mais altas, isso devido ao fato temperatura inicial do experimento não ter começado exatamente a 10 °C, mas sim com temperaturas mais baixas, de até 7 °C. Portanto, o experimento teve um desvio que dificultou a modelagem, já que a temperatura inicial usada pelo modelo foi de 10 °C. Os testes que conseguiram uma modelagem com F_{objetivo} menor, foram os que sofreram menores variações experimentais, ou melhor, teve um maior controle de temperatura por parte do banho de resfriamento. Estas variações são vistas nas Figura 14, Figura 15 e Figura 16, as quais mostram que a 15 °C e 20 °C o comportamento do modelo mais se aproxima do experimental.

A massa de polímero produzida foi obtida através da substituição dos parâmetros, encontrados pela simulação para cada experimento, nas equações do modelo. A quantidade de polímero obtida pelo modelo é muito inferior ao produzido no experimento, já que a quantidade de polímero simulada pelo modelo é dada em mols de eteno convertidos. A literatura (ODIAN, 2004) apresenta uma forma diferente de se obter a massa

de polímero, considerando o peso molecular numérico médio, o qual depende de diâmetros de partícula do polímero, e assim, necessita de uma caracterização do tipo de polímero produzido.

Nos gráficos apresentados pelas Figura 14, Figura 15 e Figura 16, são apresentados os resultados para o perfil de temperatura obtido para cada experimento. Apesar de o modelo usar equações simplificadas, foi possível obter um comportamento fiel ao experimental. Além disso, com estes gráficos é notável a dificuldade do modelo simular o perfil de temperatura no início dos testes catalíticos, assim como os pontos com menor capacidade de modelagem por variações bruscas de temperatura do experimento. Assim, não seria possível avaliar o comportamento da reação considerando o tempo zero de reação como mostrado na literatura (FOGLER, 1999), pois neste caso é o ponto com maiores variações e tendências a erros durante o experimento. Isto se aplica para todos os testes catalíticos realizados.

Figura 14: Resultado da modelagem do perfil de temperatura dos experimentos a 20 °C.

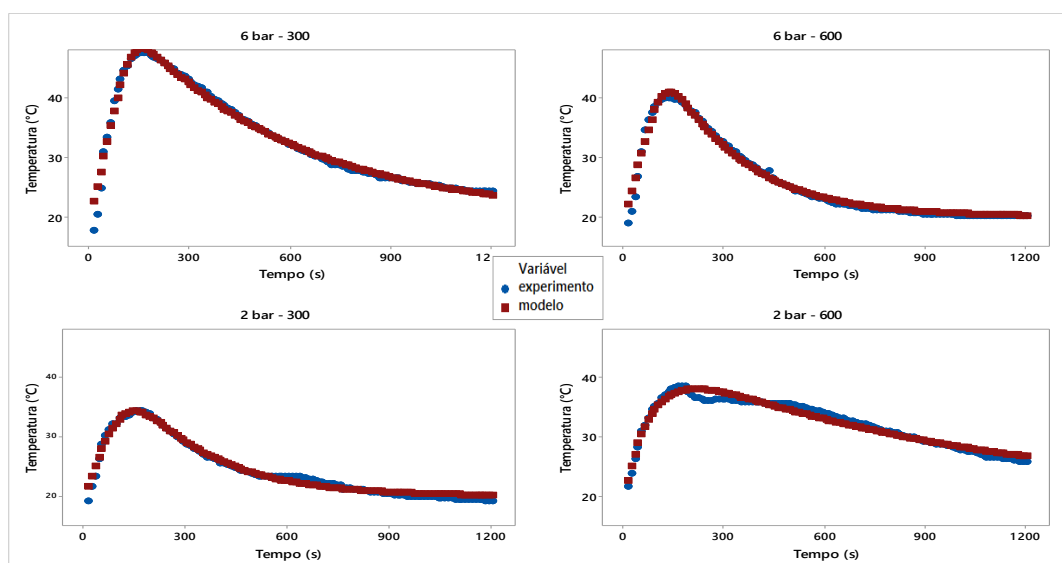
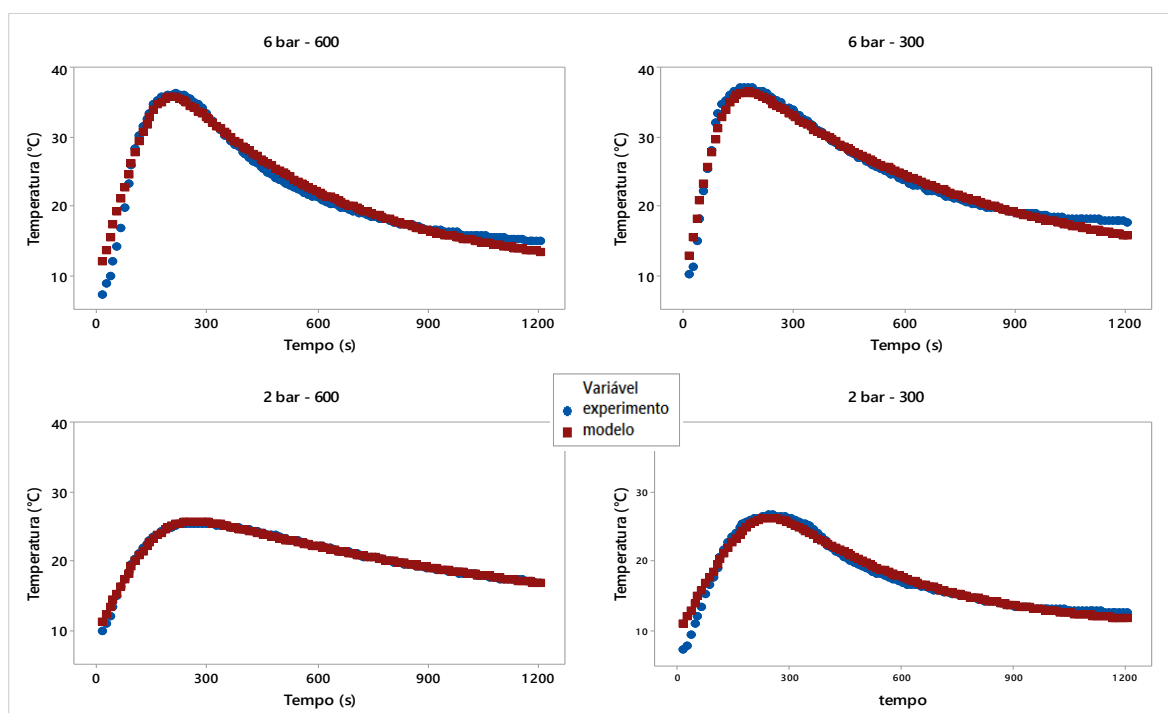
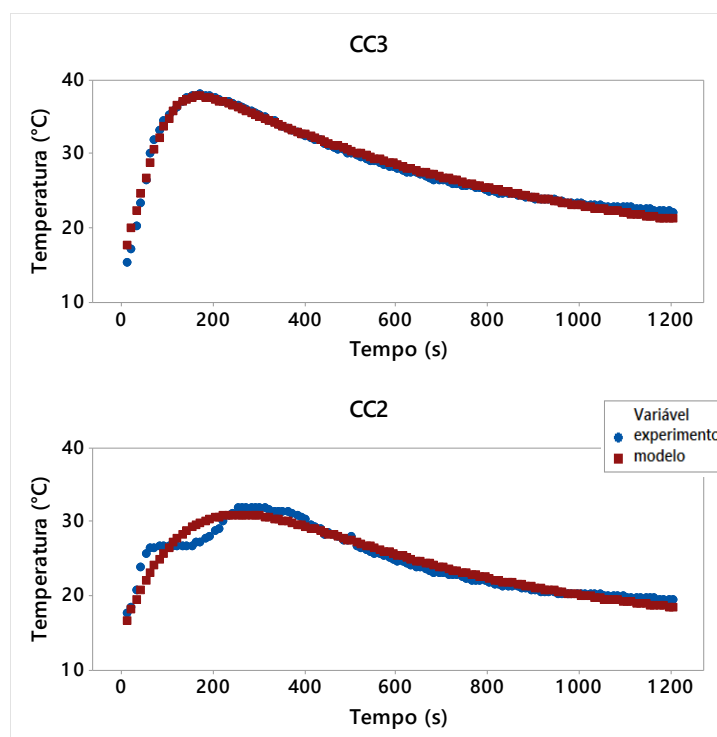


Figura 15: Resultado da modelagem do perfil de temperatura dos experimentos a 10 °C.**Figura 16:** Resultado da modelagem do perfil de temperatura dos experimentos na condição central.

A Tabela 6 mostra o erro para cada parâmetro estimado, mostrando que os erros não são uniformes em todos os experimentos, possivelmente pelo fato de os experimentos não apresentarem comportamentos não modelados, sendo a temperatura inicial não estabilizada no valor alimentado no modelo a maior fonte de erro. Outro fator

experimental que dificulta a modelagem é a formação da película, já mencionada nos resultados do modelo estatístico, que limita a reação já que não há passagem de eteno através dela para o meio reacional.

Tabela 6: Desvio padrão para cada parâmetro em cada experimento realizado

Temperatura	Teste	Erro Padrão			
		UA	$\ln K_{Tref}$	K_2	Ea
20 °C	6 bar - 300	1,35E-03	6,55E-03	2,59E-05	1,59
	6 bar - 600	6,40E-03	7,81E-03	5,78E-05	2,71
	2 bar - 300	4,67E-03	3,41E-03	1,66E-04	8,07
	2 bar - 600	2,02E-03	1,94E-02	1,76E-03	14,61
15 °C	CC2	8,06E-04	3,62E-03	1,51E-05	0,64
	CC3	1,36E-03	4,01E-03	3,17E-04	1,25
10 °C	6 bar - 300	2,00E-03	1,42E-02	1,23E-04	0,18
	6 bar - 600	2,10E-03	8,45E-03	1,26E-04	0,19
	2 bar - 300	3,68E-03	2,10E-03	1,84E-04	0,75
	2 bar - 600	7,90E-03	2,72E-03	1,35E-05	0,77

Com o auxílio do *software Minitab 17* foi possível criar um gráfico no modelo *boxplot* para a melhor visualização do comportamento dos parâmetros obtidos pelo modelo fenomenológico em cada temperatura de trabalho. Assim, é possível perceber na Figura 17 pelo valor da mediana, que a constante de desativação k_2 possui uma suave diferença entre as condições. Esta variação é maior a uma temperatura de 20 °C, já que a temperaturas mais altas observa-se que o complexo organometálico tende a degradar com maior facilidade, e assim, a uma temperatura de trabalho mais alta o meio reacional atinge temperaturas maiores, podendo degradar o catalisador no pico de temperatura da reação.

De acordo com a Figura 17, a constante cinética manteve o valor mais alto para 10 °C, isso se deve à estabilidade da reação pelo controle maior de temperatura nestas condições, o que leva à limitação da reação e consequentemente redução da taxa de reação. Porém a constante cinética obtida é maior em módulo para os testes a 15 °C e 20 °C, o que influencia diretamente na taxa de reação, contribuindo para a formação de polímero.

Na Figura 18, o coeficiente global de troca térmica mostra-se maior para a temperatura de 15 °C. Porém, o experimento CC2 foi o que apresentou o maior resultado (UA=1,6) entre os dois testes realizados na condição central, levando a média e mediana para valores maiores. O problema maior é que este experimento apresentou maior instabilidade reacional em termos de temperatura. É possível perceber as oscilações no perfil de

temperatura na Figura 16. Considerando, assim, o valor de UA de 0,06 (Tabela 5) é possível obter uma conclusão mais coerente sobre a variação dos valores estimados para este parâmetro.

Portanto, os experimentos a 20 °C apresentaram valores de coeficiente global de troca térmica maiores do que os realizados em 10 °C e 15 °C. Isto se deve ao fato de que nas condições de 20 °C há um aumento da temperatura do meio reacional, dificultando o desempenho do banho de resfriamento para manter o controle da temperatura próxima a de trabalho. Para 10 °C e 15 °C, o sistema reacional mostrou-se mais estável em termos, e com um desvio padrão baixo, média e mediana bem próximas, comparado a temperatura de 20 °C.

Os valores obtidos pela energia de ativação variam entre uma temperatura e outra, entretanto ficam na faixa do esperado, ou seja, valores próximos entre si, já que referem-se a um mesmo catalisador. Porém, para temperatura de 15 °C, a energia de ativação é mais próxima da literatura no valor de 48 J.mol⁻¹ (para temperaturas próximas de 40 °C) e com máximos de 80 J.mol⁻¹ (para temperaturas de 80 °C) (BARABANOV; ZAKHAROV; SUKULOVA, 2015).

Normalmente, a quantidade de polímero produzida depende da energia de ativação da reação, porém, correlacionando os valores obtidos pelo modelo, nem sempre as energias de ativação menores obtiveram a maior quantidade de polímero. Isto se deve ao fato de o modelo não levar em conta possíveis variações do meio reacional, como aumento de viscosidade, formação de película, alterações na capacidade de troca térmica, etc.

Figura 17: Gráfico *boxplot* mostrando a variação dos parâmetros k_0 e k_1 modelados. *em verde o valor da média, em preto a mediana.

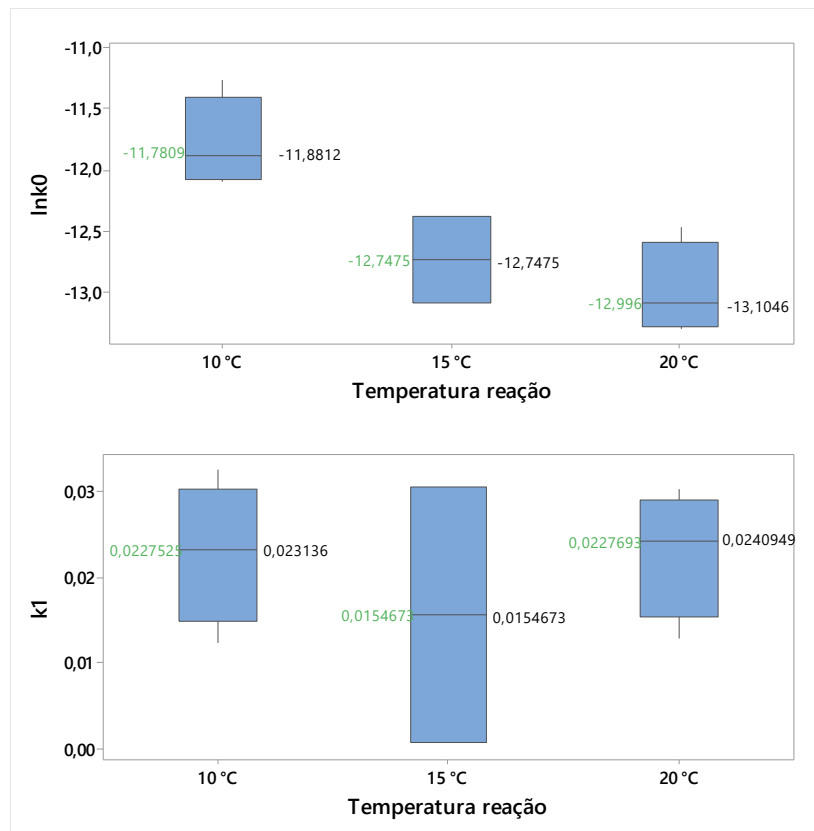
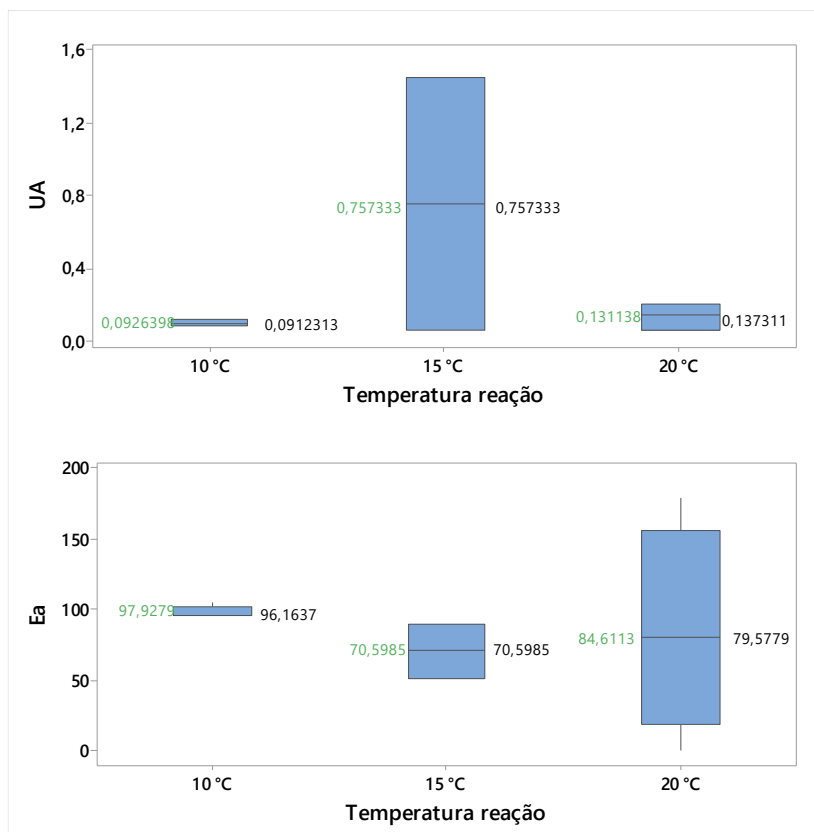


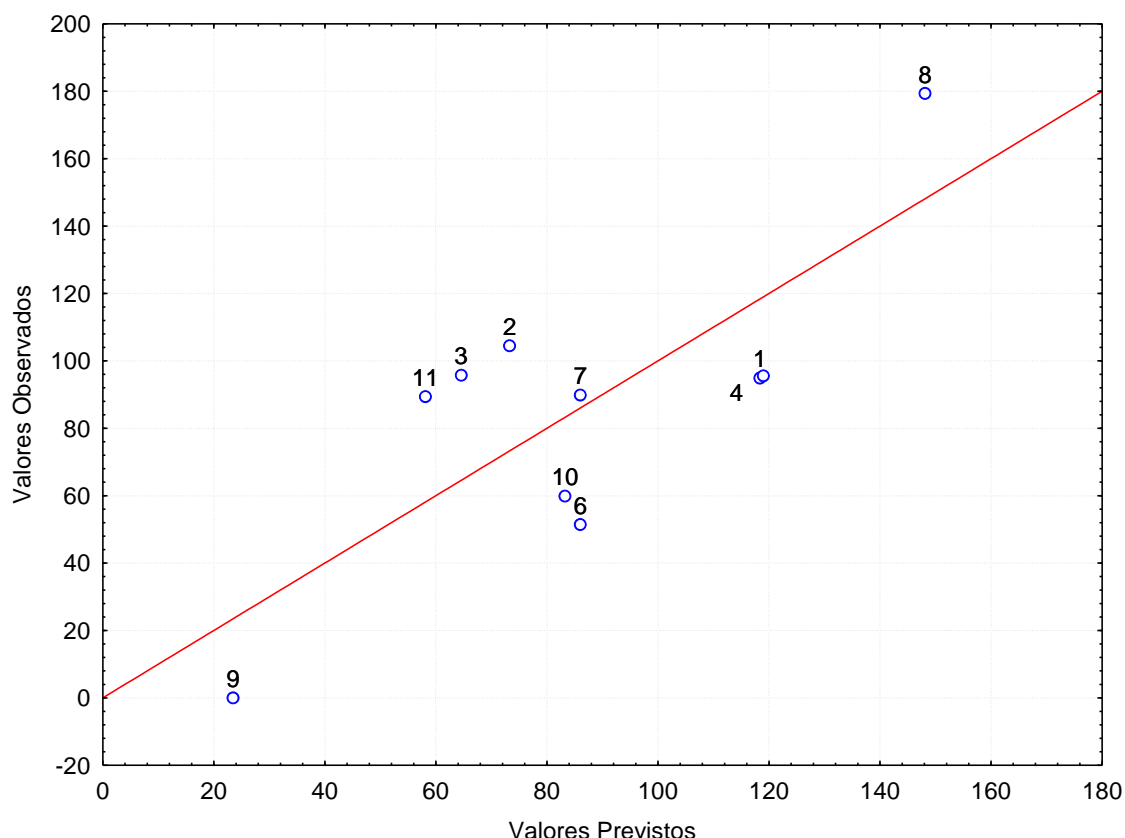
Figura 18: Gráfico *boxplot* mostrando a variação dos parâmetros UA e Ea modelados. *em verde o valor da média, em preto mediana.



Foi realizada a mesma modelagem empírica que a apresentada anteriormente neste trabalho, mas dessa vez considerando a energia de ativação como variável resposta. Dessa forma, usou-se a mesma equação geral equação (1) para a função modelo. Para a equação completa equação (8), considerando todos os parâmetros, obteve-se o comportamento conforme Figura 19 para os dados previstos pelo modelo e observados pelo experimento.

$$Ea = a_0 + (a_1 * T) + (a_2 * P) + (a_3 * R) + (b_{12} * P * T) + (b_{13} * T * R) + (b_{23} * P * R) \quad (8)$$

Figura 19: Resultado do modelo empírico completo.



Entretanto, o único parâmetro com confiança de 95% foi o parâmetro independente de qualquer variável experimental (a_0). O parâmetro que relaciona a pressão e a razão Al/Ni (b_{23}) foi o que obteve valor-p mais próximo ao de confiança de 95%. A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros a_0 e b_{23} obtidos pela modelagem para obtenção da energia de ativação. A equação (9) mostra o modelo empírico final obtido para correlação da Ea com as variáveis do processo.

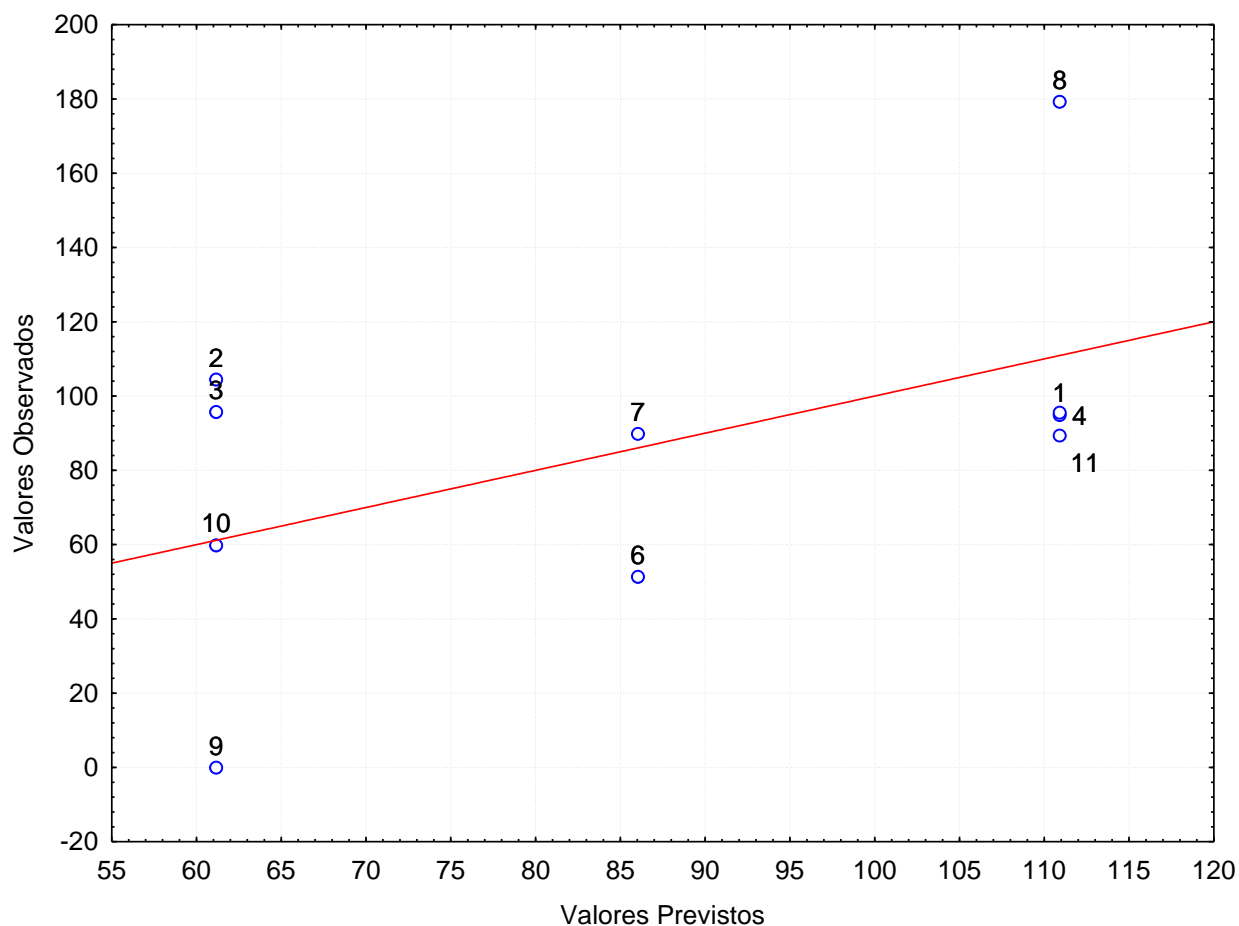
$$y = a_0 + (b_{23} * P * R) \quad (9)$$

Tabela 7: Valor dos parâmetros empíricos obtidos para com base na Ea.

	Estimado	Erro	Valor-p
a₀	86,034	13,069	0,000172
b₂₃	24,872	14,612	0,12714

O modelo empírico final para calcular o valor da Ea é bem simplificado, e como mostra na Figura 20, os valores previstos não condizem com o observado. Sendo assim, o comportamento dos experimentos não pode ser estimado da melhor forma por uma equação polinomial.

Figura 20: Modelagem empírica final para a previsão dos valores de Ea.



Conclusões e Trabalhos futuros

A conclusão deste trabalho divide-se em duas partes, sendo uma relacionada a modelagem empírica e outra para a modelagem fenomenológica. Sendo assim, a modelagem empírica conseguiu prever a quantidade de polímero produzida em função das variáveis de processo, sendo as mais importantes, pressão e temperatura. O método estatístico mostrou que os testes catalíticos em questão podem ser avaliados por uma equação polinomial (equação 2).

O modelo fenomenológico conseguiu simular o comportamento da temperatura ao longo da reação, obtendo valores coerentes com a literatura para o parâmetro da energia de ativação (E_a). Apesar de o modelo fenomenológico utilizar equações simples para os cálculos, o resultado foi satisfatório levando em conta que apenas a temperatura era a variável do experimento. Os erros na simulação da temperatura foram ocasionados principalmente por conta do erros experimentais. Cabe ressaltar que o objetivo inicial era avaliar se apenas com os dados de temperatura e de produção de polímero seria possível modelar empírica e fenomenologicamente a reação de polimerização em questão.

As conclusões específicas são listadas a seguir.

- A influência da variável Al/Ni não foi significativa para os experimentos na faixa avaliada. A faixa de variação considerada para esta variável nos experimentos não influenciou no desempenho da reação catalítica, já que é uma proporção que pode ser considerada em excesso para a ativação do catalisador no meio reacional.
- As dificuldades enfrentadas nos experimentos comprometeram no desempenho dos dois modelos avaliados. Sendo a formação de película um limitante que dificultou a correlação das variáveis no modelo empírico.

Como sugestões para trabalhos futuros, podem ser realizados conforme a seguir:

- Realizar a reação de duplicata para cada experimento realizado para este trabalho.
- Melhoria de controle de temperatura do sistema reacional, principalmente no início do teste para que a temperatura seja exatamente na de trabalho.

-
- Melhoria na agitação do líquido reacional com um agitador mecânico e não magnético, a fim de evitar a formação de película na interface gás-líquido.
 - Avaliar a real influência da variável Al/Ni nos resultados, tal avaliação realizada com base em mais experimentos.
 - Aprimoramento do modelo cinético, considerando alterações físicas e químicas no meio reacional, como viscosidade, mudança na capacidade de troca térmica global, e estimativa mais aproximada da quantidade de polímero para cada experimento.

6 Referências

BALAZS BALASKO et al. Process Modeling and Simulation for Optimization of Operating Processes. [s. l.], 2007.

BARABANOV, Artem A.; ZAKHAROV, Vladimir A.; SUKULOVA, Victoria V. Kinetic evidences for reversible transformations of active centers in ethylene polymerization by titanium–magnesium catalyst: Effect of the polymerization temperature. **Journal of Organometallic Chemistry**, [s. l.], v. 798, p. 292–298, 2015.

BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. The performance of simulated annealing in parameter estimation for vapor-liquid equilibrium modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 151–162, 2007.

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; SANTA MARIA, Luiz C. De. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 01-13, 2003.

FAVERO, Cristiano. **SÍNTESE E HETEROGENEIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL VISANDO PRECURSORES CATALÍTICOS BINÁRIOS PARA POLIMERIZAÇÃO DO ETENO**. 2017. [s. l.], 2017.

FERNANDES, Fabianoa N.; LONA, Lilianem F. INTRODUÇÃO À MODELAGEM DE SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO. [s. l.], 2004.

FOGLER, H. Scott. Elements of chemical reaction engineering. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], 1999.

GATES, Derek P. et al. Synthesis of Branched Polyethylene Using (α -Diimine)nickel(II) Catalysts: Influence of Temperature, Ethylene Pressure, and Ligand Structure on Polymer Properties. **Macromolecules**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 2320–2334, 2000.

HAGEN, Jens. Homogeneously Catalyzed Industrial Processes. **Industrial Catalysis**, [s. l.], p. 47, 2015.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. **Neural Networks, 1995. Proceedings., IEEE International Conference on**, [s. l.], 1995.

LAW, V. J.; BAILEY, R. V. A method for the determination of approximate system transfer functions. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], 1963.

MARQUES, Maria de Fátima V et al. Catalisadores metalocênicos: aspectos gerais e heterogeneização TT - Metallocene catalysts: general aspects and heterogenization. **Polímeros**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 26–40, 1998.

MONTGOMERY, Douglas C. **Applied Statistics and Probability for Engineers Third Edition**. [s. l.: s. n.]. v. 37, 2003.

ODIAN, George. Principle of Polymerization. **Principles of Polymerization, Wiley & sons**, [s. l.], 2004.

SIMON, Leonardo C. et al. Kinetic investigation of ethylene polymerization catalyzed by nickel-diimine catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 165, n. 1–2, p. 55–66, 2001.

STADTHERR, Mark A. Large-Scale Process Simulation and Optimization in a High Performance Computing Environment. **AspenWorld 97, Boston, MA**, [s. l.], 1997.

Toluene. [s. l.], [s.d.]. Disponível em:
<<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=toluene&Units=SI>>.

USMAN ABUBAKAR, SRINIVAS SRIRAMULA, Neill C. Renton. Reliability of complex chemical engineering processes. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], 2014.
ZAPATA-GONZALEZ, Ivan; SALDIVAR-GUERRA, Enrique; LICEA-CLAVERIE, Angel. Kinetic Modeling of RAFT Polymerization via Dithiobenzoate Agents Considering the Missing Step Theory. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 326, p. 1242–1254, 2017.

ZHOU, Xiaojian et al. Grafting Polymerization of Acrylic Acid Onto Chitosan-Cellulose Hybrid and Application of the Graft as Highly Efficient Ligand For Elimination of Water Hardness: Adsorption Isotherms, Kinetic Modeling and Regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], 2018.